

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXVI. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2013. október 28-30.

Szerkesztették:

Endrődi Balázs

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Laufer Noémi

ISBN

ENZIMUTÁNZÓ KATALIZÁTOROK KÉSZÍTÉSE – AZ ELSŐ LÉPÉSEK

Hancsákné Dudás Csilla¹, Sipiczki (Ádok) Mónika², Sipos Pál², Pálinkó István¹

¹Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8, ²Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7

Olyan réteges kettős hidroxidot (LDH-t) állítottam elő, melyben $\text{Ca(II):Al(III)} = 2:1$. Az így készített $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ rétegei közé nikotinsavat interkaláltam. A kapott anyagokat röntgen diffraktometriával, infravörös spektroszkópiával, valamint pásztázó elektronmikroszkóppal és energiadisperzív röntgenmikroanalízissel jellemeztem.

Bevezetés

A réteges kettős hidroxidok, vagy LDH-k (Layered Double Hydroxides) olyan réteges szerkezetű anyagok, melyek két- és háromértékű fémhidroxidok alkotta pozitív töltésű rétegekből állnak, amely pozitív töltést a rétegek közötti anionok kompenzálnak. Az LDH-k fontos tulajdonsága az interkaláció lejátszódásának lehetősége: a rétegek közötti anionok sokféle más anionra (szerves vagy szervetlen, egyszerű vagy összetett anionokra, polioxometallátokra, anionos komplex vegyületekre, anionos polimerekre stb.) cserélhetők, felhasználásuk emiatt rendkívül széleskörű lehet. Alkalmazhatók például katalizátorhordozóként, adszorbensként, polimer stabilizátorként, tűzálló hatású anyagokként, anioncserélőként, gyógyhatású anyagok hordozójaként. Emellett a rétegek közötti korlátozott méretű tér „nanoreaktorként” működhet.^[1,2]

Az LDH-k réteges szerkezete hőkezelés hatására lépcsős, fokozatos vízvesztés mellett egy bizonyos hőmérsékleten szétesik, és sok hibahellyel rendelkező, katalitikus tulajdonságú amorf keverékké alakul. Újrahidratálás során az eredeti szerkezet többé-kevésbé, avagy teljesen helyreáll, az anyag visszanyeri a kalcinálás előtti szerkezetét. Emiatt a réteges kettős hidroxidokat „emlékező szerkezeteknek” nevezik, a folyamatot pedig memóriaeffektusnak hívják.^[3]

Réteges kettős hidroxidok előállítására több módszer áll rendelkezésre. Legelterjedtebb az ún. együttes lecsapásos (koprecipitációs) eljárás. Ennek során a megfelelő fémionok oldatát valamilyen bázikus kémhatású oldattal (általában NaOH) kezeljük, és leválasztjuk a fémek hidroxidjait, oxihidroxidjait, melyek az öregítési folyamat (ageing) során átalakulnak a már megismert réteges szerkezetű anyaggá. Ha a reakcióelegy tartalmazza az interkalálni kívánt aniont is, akkor szerencsés esetben a folyamat végeztével ez az anion beépül a rétegek közé. Ha az együttes lecsapás eljárása nem vezet eredményre, alkalmazhatunk direkt anioncserét: a rétegek között elhelyezkedő aniont az általunk választott anionra cseréljük. További előállítási módszer a dehidratációs-rehidratációs eljárás. Ennek során az LDH-k emlékező sajátosságát használjuk ki: hőkezelés hatására az LDH szerkezete összeomlik, majd az interkalálni kívánt anion vizes oldatában újrahidratálódik úgy, hogy a rétegek közé beépül az interkalálendő anion. Egy nemrégiben kidolgozott eljárás az ún. mechanokémiai előállítási mód. Ezzel a módszerrel lényegesen rövidebb idő alatt állíthatunk elő réteges kettős hidroxidot. A módszer elve az, hogy az interkaláció úgy is végbemehet, ha a szerves molekula sóját összedörzsöljük az LDH-val.^[4,5]

Kísérleti rész

Munkám során elsőként $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -t állítottunk elő úgy, hogy Ca^{2+} -ionokat és Al^{3+} -ionokat 2:1 arányban tartalmazó törzsoldathoz 3 M-os NaOH-oldatot adtunk pH=13 eléréséig intenzív keverés közben, majd az elegyet még 24 órán keresztül N_2 -atmoszféra alatt kevertettük, végül a kapott anyagot szűrtük, mostuk és szárítottuk.

Ezután megkíséreltük a nikotinsav interkalálását a rétegek közé. Ezt háromféle módszerrel végeztük: együttes lecsapással, direkt anioncserével és dehidratációs-rehidratációs módszerrel. Az együtt lecsapás során a nikotinsavat már az első lépésben a fémionok lúgos oldatához adtuk, és így kevertettük a szuszpenziót 24 órán keresztül. A direkt anioncsere során az előállított $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -t enyhén lúgos oldatban együtt kevertettük a nikotinsavval. A dehidratációs-rehidratációs módszer esetén a $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -t előbb hőkezeltük, majd enyhén lúgos oldatban, etanol jelenlétében a nikotinsavval együtt kevertettük egy héten keresztül. Mindhárom módszernél N_2 -áramot használtunk inert atmoszféraként, és a szintézis végeztével a kapott anyagot szűrtük, majd szárítottuk, és exsikkátorban tároltuk.

A kapott mintákat vizsgáltuk porröntgen diffraktometriával (XRD). A diffraktogramon a réteges szerkezetre jellemző reflexiókat kerestük, emellett a (003)-as reflexió segítségével meghatároztuk a rétegek közötti távolságokat.

Felvettük a minták infravörös (IR) spektrumát is, az interkalált LDH spektrumán a nikotinsav nátriumsójára jellemző csúcsokat kerestük, amellyel a szerves anion jelenléte a mintában bizonyítható.

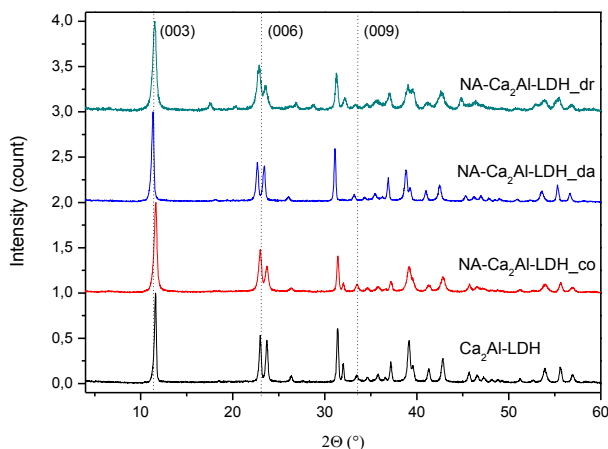
Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energiadiszipatív röntgenanalízis (SEM-EDX) segítségével készítettünk a mintákról felvételeket. A SEM képeken a minták morfológiáját vizsgáltuk, az elemtérképeken pedig a minták elemösszetételéből következtettünk az interkaláció sikerességére.

Eredmények és értékelésük

Szerkezetvizsgálat röntgen diffraktometriával

A $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ és a három különböző módszerrel előállított nikotinsavval interkalált kompozit (a továbbiakban NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$) röntgen diffraktogramján (1. ábra) megfigyelhetők a réteges szerkezetre jellemző (003), (006), és (009) reflexiók, ezek alapján kijelenthető, hogy minden esetben sikerült réteges kettős hidroxidot előállítani. Az NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -k esetében a (003) reflexió gyakorlatilag ugyanott jelentkezik, mint a $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ esetén, ami ugyan azt mutatja, hogy a rétegtávolság nem változott meg az interkaláció során, de ez nem feltétlenül jelenti azt, hogy az interkaláció nem volt sikeres, hiszen a nikotinsav – a karboxilát csoporttól eltekintve – síkalkatú, ezért elképzelhető, hogy a molekula a rétegekkel párhuzamosan épült be a rétegek közé.

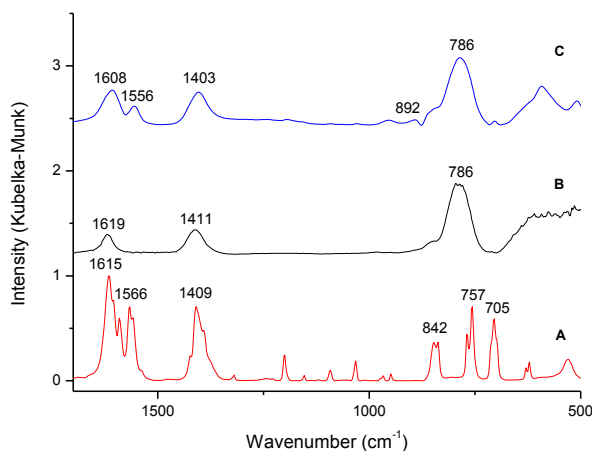
1. ábra A $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ és a három különböző módszerrel előállított NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ röntgen diffraktogramja



Szerkezetvizsgálat infravörös spektroszkópiával

Az NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ infravörös spektrumán (2. ábra, C spektrum) olyan csúcsokat kerestem, amelyek megtalálhatók a nikotinsav nátriumsójának spektrumában (2. ábra, A spektrum), de a $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ szinképén (2. ábra, B spektrum) nem jelentkeznek. Ilyen az 1556 és 892 cm^{-1} -nél megjelenő csúcs, ami a só szinképén 1566 és 842 cm^{-1} -nél található. Ezeknek a csúcsoknak a megjelenése bizonyítja, hogy az előállított anyag tartalmaz nikotinsavat.

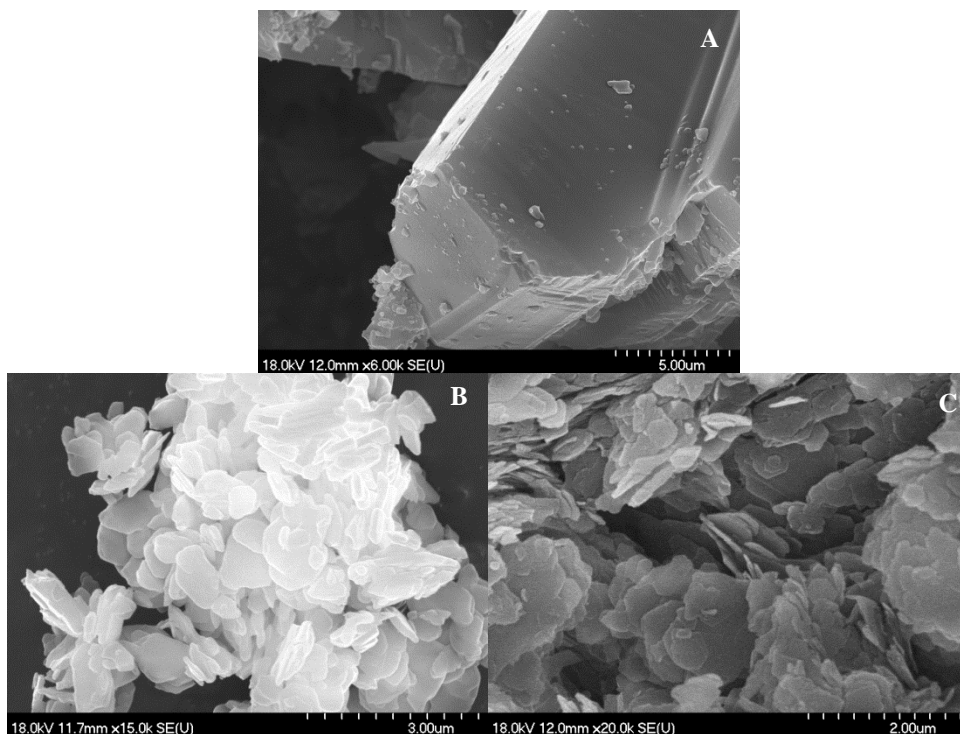
2. ábra A nikotinsav nátriumsója (A), a $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ (B), és az NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ (C) infravörös spektruma



Szerkezetvizsgálat pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) és energiadiszperzív röntgenanalízissel (SEM-EDX)

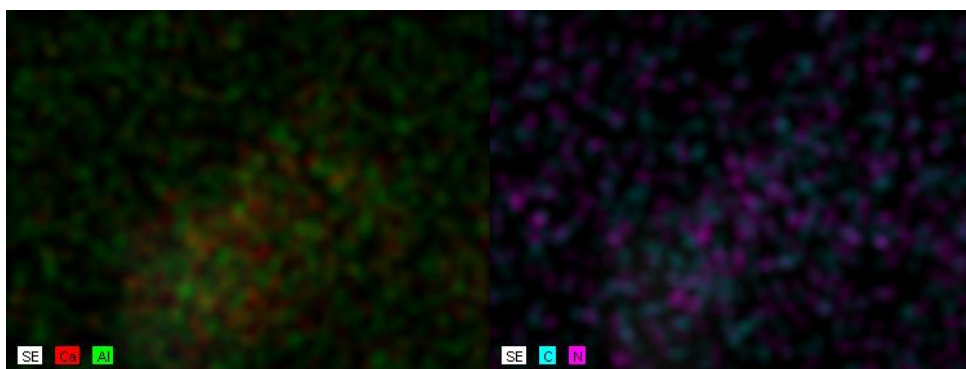
Az NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ SEM képén (3.C ábra) hasonló morfológiát figyelhetünk meg, mint a $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ -ről készített felvételen (3.B ábra). Látható, hogy a só (3.A ábra) teljesen más morfológiájú, mint a másik két anyag. A SEM- és az IR-felvételek együttesen azt bizonyítják, hogy a nikotinsav anionjával kezelt LDH a szerves aniont ténylegesen a rétegek között tartalmazza, és nem az LDH felületén kötődik meg.

3. ábra A nikotinsav nátriumsója (A), a $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ (B), és az NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ (C) pásztázó elektronmikroszkópos felvétele



Az NA- $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ elemtérképén (4. ábra) megfigyelhetjük, hogy a Ca és Al atomok eloszlása (közel) egyenletes, tehát valóban réteges kettős hidroxidot sikerült előállítani. Emellett láthatjuk, hogy a mintában megtalálható szén és nitrogén, ami egyértelműen bizonyítja, hogy az interkaláció sikeres volt, hiszen szén és nitrogén csak a nikotinsavtól származhat.

4. ábra Az NA-Ca₂Al-LDH-ről készült elemtérképek (50000-szeres nagyítás)



Összefoglalás

Sikeresen állítottunk elő Ca₂Al-LDH-t, majd háromféle módszerrel, együtt lecsapással, direkt anioncserével és dehidratációs-rehidratációs módszerrel is sikerült a rétegek közé nikotinsavat interkalálnunk. Az interkaláció sikerességét röntgen diffraktometriával, infravörös spektroszkópiával, pásztázó elektronmikroszkópiával és energiadiszperzív röntgenanalízissel bizonyítottuk. Munkánk folytatása során olyan biológiailag aktív vegyületeket szeretnénk réteges kettős hidroxidok rétegei közé interkalálni, amelyek a későbbiekben biomimetikus katalizátorként lehetnek alkalmazhatók.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalomjegyzék

- [1] V. Rives, *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Nova Science Publisher, New York (2001)
- [2] Z.P. Xu, J. Zhang, M.O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, *Appl. Catal. Sci.* 53 (2011) 139
- [3] K. Takehira, T. Shishido, D. Shoro, K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata, K. Takaki, *Catal. Commun.* 5 (2004) 209.
- [4] M. Sipiczki, *Functional Materials – Syntheses, Characterisation and Catalytic Applications*, PhD Dissertation, Szeged (2013)
- [5] E. Conterosito, W. Van Beek, L. Palin, G. Croce, L. Perioli, D. Viterbo, G. Gatti, M. Milanese, *Cryst. Growth Des.* 13 (2013) 1162